

POLYESTER RESIN COMPOSITION AND MOLDED ITEM USING THE SAME

Publication number: JP2000336254

Publication date: 2000-12-05

Inventor: YAMAMOTO AKIRA

Applicant: UNITIKA LTD

Classification:

- **International:** C08J5/00; C08K3/00; C08K3/20; C08K7/02;
C08L67/00; E04C2/42; C08J5/00; C08K3/00;
C08K7/00; C08L67/00; E04C2/30; (IPC1-7): C08L67/00;
C08J5/00; C08K3/00; C08K3/20; C08K7/02; E04C2/42

- **european:**

Application number: JP19990146487 19990526

Priority number(s): JP19990146487 19990526

Report a data error here

Abstract of JP2000336254

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a molded item showing excellent bending strength and compression strength by making a composition contain a thermoplastic polyester resin and a fly ash having a specific surface area, each amount being specific. **SOLUTION:** A composition is obtained by mixing not more than 100 pts.wt. of a reinforcing material, and if necessary a heat stabilizer, an antioxidant, a light stabilizer, a plasticizer and the like with 100 pts.wt. of a polyester resin composition comprising 30 to 99 pts.wt. of a thermoplastic polyester resin (A) and 70 to 1 pts.wt. of a fly ash (B) having a surface area of 1,000 to 8,000 cm²/g. The component A includes polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, polyethylene naphthalate, polybutylene naphthalate and the like. The component B includes silica and alumina as major components and iron oxide, calcium oxide, magnesium oxide and the like as sub-components. The component C includes a fibrous reinforcing agent such as a glass fiber, a carbon fiber, a boron fiber and the like and a granular or plate-shaped reinforcing material such as tale, silica, mica and the like.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-336254

(P2000-336254A)

(43)公開日 平成12年12月5日 (2000.12.5)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 08 L 67/00		C 08 L 67/00	2 E 1 6 2
C 08 J 5/00	CFD	C 08 J 5/00	CFD 4 F 0 7 1
C 08 K 3/00		C 08 K 3/00	4 J 0 0 2
3/20		3/20	
7/02		7/02	

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全6頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-146487

(71)出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(22)出願日 平成11年5月26日 (1999.5.26)

(72)発明者 山本 明

京都府宇治市宇治樋ノ尻31-3 ユニチカ

株式会社宇治プラスチック工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリエステル樹脂組成物、並びにこれを用いてなる成形品

(57)【要約】

【課題】 曲げ強度や圧縮強度等の機械的強度に優れ、建材部品等の成形品として好適に利用できるポリエステル樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ポリエステル樹脂30～99重量部とフライアッシュ70～1重量部とからなるポリエステル樹脂組成物であって、前記フライアッシュの比表面積が1000～8000cm²/gであるポリエステル樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性ポリエステル樹脂30～99重量部とフライアッシュ70～1重量部とからなるポリエステル樹脂組成物であって、前記フライアッシュの比表面積が1000～8000cm²/gであることを特徴とするポリエステル樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載のポリエステル樹脂組成物100重量部に対して、さらに強化材が100重量部以下の割合で配合されていることを特徴とするポリエステル樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1又は2記載のポリエステル樹脂組成物を用いてなる成形品。

【請求項4】 止水ボルト、セグメントボルトボックスカバー、鉄塔型枠、グレーチングのいずれかである請求項3記載の成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、火力発電所で発生するフライアッシュの有効利用に関するものであり、さらに詳しくは、特定の比表面積を有するフライアッシュを含有するポリエステル樹脂組成物、並びにこれを用いてなる成形品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、フライアッシュを含有するプラスチックとしては、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂に比表面積9000cm²/g以上の燃焼灰（フライアッシュ）と化学発泡剤とを特定量配合させた発泡用樹脂組成物（特許第258922号公報）や、比表面積2～30cm²/gのフライアッシュと無機纖維状物とを含有する窯用熱可塑性樹脂組成物（特開平8-104775号公報）等が提案されている。しかしながら、前記公報に記載の樹脂組成物を、止水ボルトやセグメントボルトボックスカバー等の建材部品として利用するには、機械的強度の点で満足できるものではなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解消し、曲げ強度や圧縮強度等の機械的強度に優れ、建材部品等の成形品として好適に利用できるポリエステル樹脂組成物を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、そこで鋭意研究を重ねた結果、特定の比表面積を有するフライアッシュを熱可塑性ポリエステル樹脂に特定の割合で配合させると、前記課題が解決できることを見出し、本発明に到達した。

【0005】 すなわち、本発明の要旨は次の通りである。

(1) 熱可塑性ポリエステル樹脂30～99重量部とフライアッシュ70～1重量部とからなるポリエステル樹脂組成物であって、前記フライアッシュの比表面積が1000～8000

cm²/gであることを特徴とするポリエステル樹脂組成物。

(2) 上記(1)記載のポリエステル樹脂組成物100重量部に対して、さらに強化材が100重量部以下の割合で配合されていることを特徴とするポリエステル樹脂組成物。

(3) 上記(1)又は(2)記載のポリエステル樹脂組成物を用いてなる成形品。

(4) 止水ボルト、セグメントボルトボックスカバー、鉄塔型枠、グレーチングのいずれかである上記(3)記載の成形品。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明に用いる熱可塑性ポリエステルとしては、主鎖にエスチル結合を有する熱可塑性ポリエステルなら特に制限ではなく、結晶性ポリエステルであっても非晶性ポリエステルであってもよい。具体的には、ジカルボン酸又はそのエスチル誘導体からなるジカルボン酸成分とジオール成分との重総合体、ヒドロキシカルボン酸の重総合体、環状ラクトン化合物の開環重合体等が挙げられる。

【0007】 ジカルボン酸成分としてはテレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、クロルフタル酸、ニトロフタル酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、チルテレフタル酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、2,2'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルイソブリデンジカルボン酸、1,2-ビス(4-カルボキシフェノキシ)エタン、5-ナトリウムスルホイソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、オクタデカンジカルボン酸、ダイマー酸、マレイン酸、フルマル酸等の脂肪族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸等が挙げられる。

【0008】 ジオール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブantanジオール、1,4-ブantanジオール、ジエチレングリコール、ネオベンチルグリコール、1,5-ペنتанジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタジオール、1,10-デカジオール等の脂肪族ジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,2-シクロヘキサンジメタノール等の脂環式ジオール、ビスフェノールAやビスフェノールS等のビスフェノール類又はそれらのエチレンオキサイド付加体、ハイドロキソン、レゾルシノール等の芳香族ジオール等が挙げられる。

【0009】 ヒドロキシカルボン酸としては、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、6-ヒドロキシカプロン酸等のヒドロキシカルボン酸が挙

げられ、ラクトン化合物としては、 δ -バレロラクトン、 γ -アーピチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等が挙げられる。

【0010】熱可塑性ポリエステルの具体的な例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリブチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリシクロヘキシレンジメチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリ(p-ヒドロキシ安息香酸)/エチレンテレフタレート)等が挙げられるが、中でもポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートが特に好ましい。

【0011】熱可塑性ポリエステル樹脂の相対粘度は、溶媒としてフェノール/テトラクロロエタン混合溶媒(重量比1/1)を用い、温度25°C、濃度1g/dlの条件で求めた値で1.2~2.0の範囲にあるものが好ましい。この相対粘度が1.2未満のものでは、成形品にしたときの機械的強度が低下する。一方、この相対粘度が2.0を超えるものでは、成形性が急速に低下するので好ましくない。

【0012】本発明におけるフライアッシュは、石炭を微粉炭燃焼方式で燃焼させる火力発電所等で生成される石炭灰のことであり、シリカやアルミナを主成分とし、酸化第二鉄、酸化カルシウム、酸化マグネシウム等を副成分として含有するものである。

【0013】フライアッシュは、様々な比表面積を有するものが知られているが、本発明においては、その比表面積が1000~8000cm²/gであることが必要であり、2000~5000cm²/gであることがより好ましい。この比表面積が1000cm²/g未満のものでは、ポリエステル樹脂との馴染みが悪くなつて分散状態が良好な樹脂組成物が得られず、機械的強度に優れた成形品が得られない。一方、この比表面積が8000cm²/gを超えるものでは、凝集しやすくなつて分散状態が良好な樹脂組成物が得られず、機械的強度に優れた成形品が得られない。

【0014】熱可塑性ポリエステル樹脂とフライアッシュとの配合割合は、熱可塑性ポリエステル樹脂/フライアッシュ=30/70~99/1(重量比)とすることが必要である。この配合割合が30/70未満では、ポリエステル樹脂成分が少なくなり成形品が得られない。一方、この配合割合が99/1を超えると、フライアッシュを有効利用しているとは言えない。

【0015】本発明においては、成形品の機械的強度をさらに向上させるために、前記ポリエステル樹脂組成物100重量部に対して、さらに強化材を100重量部以下の割合で配合することが好ましい。この配合割合が100重量部を超えると、成形品にすることが難しくなる。

【0016】このような強化材としては、繊維状、板

状、粒状、粉末状のいずれでもよいが、通常は、繊維状、板状もしくは粒状のものが用いられる。

【0017】繊維状強化材としては、耐熱性を有し、弹性率、強度、弾性回復率等の力学特性に優れた短纖維、ウィスカー、フィブリッド等の繊維状のものであり、例えばガラス繊維、炭素繊維、アルミナ繊維、炭化ケイ素繊維、チタン酸カリウムやホウ酸アルミニウム等のウィスカー、ボロン繊維やチタン繊維等の金属繊維、アラミド繊維等の有機繊維を挙げることができるが、ガラス繊維が特に好ましい。

【0018】繊維状強化材の直径や長さについては、繊維長が長すぎるとポリエステル樹脂やフライアッシュと均一に混合・分散させることが難しく、逆に短かすぎると強化材としての効果が不十分となるため、通常は、繊維長が0.1~10mmで、直径が9~15μmの範囲にあるものが好ましい。中でも、繊維状強化材がガラス繊維である場合には、繊維長が0.1~7mmのものが好ましく、0.3~5mmのものが特に好ましい。この繊維長が0.1mm未満のものでは、曲げ強度等の機械的強度に優れた成形品が得られにくい。一方、この繊維長が10mmを超えるものは、成形品にしたとき、繊維状強化材が表面に浮き出し、外観に劣るものとなる。

【0019】また、板状もしくは粒状の強化材としては、例えばタルク、ワラストナイト、シリカ、炭酸カルシウム、合成ケイ酸又はそのケイ酸塩、亜鉛華、ハロサイドクレー、カオリン、塩基性炭酸マグネシウム、石英粉、酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、アルミナ等を挙げることができ、中でも、板状のマイカが特に好ましい。また、前記強化材は、その平均粒径が500μm以下のものが好ましく、その平均粒径が100μm以下のものが特に好ましい。この平均粒径が500μmを超えるものでは、機械的強度に優れた成形品が得られにくい。

【0020】本発明のポリエステル樹脂組成物には、上記した強化材の他に、必要に応じて、熱安定剤、光安定剤、酸化防止剤、可塑剤、滑剤、着色剤、発泡剤、離型剤、耐衝撃改良剤等の添加剤が配合されていてもよい。

【0021】本発明のポリエステル樹脂組成物は、通常の成形加工方法で目的の成形品とすることができます、例えば射出成形や押出成形によって各種の成形品にすることができます。

【0022】本発明のポリエステル樹脂組成物を用いて得られる成形品は、機械的強度が優れており、その特性を利用して各種の成形品とすることができます、例えば止水ボルト、セグメントボルトボックスカバー、鉄塔型枠、グレーチング等の建材部品に好適に利用できる。

【0023】ここで、止水ボルトとは、水道配管の盲ボルトのことであり、従来は鉄製のものが使用されていたが、錆びやすいために樹脂化されたものである。また、セグメントボルトボックスカバーとは、トンネルを構成

するコンクリートブロックをボルトで締結する際に、露出している鉄製のボルトの錆びを防ぐためのカバーである。鉄塔内枠とは、鉄塔の土台を作るコンクリートブロック作製用の型枠である。グレーチングとは、トンネルの側溝に敷き詰める板もしくは溝蓋のようなものである。

【0024】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例における各種物性試験の測定法は、次の通りである。

(a) 相対粘度

フェノール／テトラクロロエタン混合溶媒（重量比1/1）を用い、濃度1g/dl、温度25°Cの条件で測定した。

(b) 曲げ強度（MPa）及び曲げ弾性率（GPa）

ASTM-790に基づいて測定した。

(c) 圧縮強度（MPa）

ASTM-D695に基づいて測定した。

【0025】実施例1

ポリエステル樹脂として相対粘度1.4のポリエチレンテレフタレート（ユニチカ社製、MA-2101）90重量部と、比表面積が4000cm²/gのフライアッシュ（関電化工社製）10重量部とをブレンダーで混合し、シリンダー温度を280°Cに設定した35mmの2軸押出機（東芝機械社製、TEM-35）で均一に溶融混練してからストランド状に押し出し、切断、乾燥することによりベレットを得た。このベレットをシリンダー温度を270°Cに設定した射出成形機（東芝機械社製、IS-80）に供給して各種の試験片を作製し、物性試験を行った。

【0026】実施例2

ポリエステル樹脂として相対粘度1.4のポリエチレンテレフタレート（ユニチカ社製、MA-2101）70重量部と、比表面積が4000cm²/gのフライアッシュ（関電化工社製）30重量部とを用いた以外は、実施例1と同様にして各種の試験片を作製し、物性試験を行った。

【0027】実施例3

ポリエステル樹脂として相対粘度1.4のポリエチレンテレフタレート（ユニチカ社製、MA-2101）50重量部と、比表面積が4000cm²/gのフライアッシュ（関電化工社製）50重量部とを用いた以外は、実施例1と同様にして各種の試験片を作製し、物性試験を行った。

【0028】実施例4

ポリエステル樹脂として相対粘度1.7のポリブチレンテレフタレート（三菱エンジニアリングプラスチック社製、ノバドゥール5010R5）90重量部と、比表面積が4000cm²/gのフライアッシュ（関電化工社製）10重量部とをブレンダーで混合し、シリンダー温度を270°Cに設定した35mmの2軸押出機（東芝機械社製、TEM-35）で均一に溶融混練してからストランド状に押し出し、切断、乾燥することによりベレットを得た。このベレットをシリンダー温度を260°Cに設定した射出成形機（東芝機械社

製、IS-80）に供給して各種の試験片を作製し、物性試験を行った。

【0029】実施例5

ポリエステル樹脂として相対粘度1.7のポリブチレンテレフタレート（三菱エンジニアリングプラスチック社製、ノバドゥール5010R5）70重量部と、比表面積が4000cm²/gのフライアッシュ（関電化工社製）30重量部とを用いた以外は、実施例4と同様にして各種の試験片を作製し、物性試験を行った。

【0030】実施例6

ポリエステル樹脂として相対粘度1.7のポリブチレンテレフタレート（三菱エンジニアリングプラスチック社製、ノバドゥール5010R5）50重量部と、比表面積が4000cm²/gのフライアッシュ（関電化工社製）50重量部とを用いた以外は、実施例4と同様にして各種の試験片を作製し、物性試験を行った。

【0031】実施例7

ポリエステル樹脂として相対粘度1.4のポリエチレンテレフタレート（ユニチカ社製、MA-2101）70重量部、比表面積が4000cm²/gのフライアッシュ（関電化工社製）30重量部、及び強化材としてガラス繊維（日本電気硝子社製、T-121H、繊維長3mm）30重量部を用いた以外は、実施例1と同様にして各種の試験片を作製し、物性試験を行った。

【0032】実施例8

ポリエステル樹脂として相対粘度1.7のポリブチレンテレフタレート（三菱エンジニアリングプラスチック社製、ノバドゥール5010R5）70重量部と、比表面積が4000cm²/gのフライアッシュ（関電化工社製）30重量部、及び強化材としてガラス繊維（日本電気硝子社製、T-121H、繊維長3mm）30重量部を用いた以外は、実施例4と同様にして各種の試験片を作製し、物性試験を行った。

【0033】実施例9

ポリエステル樹脂として相対粘度1.4のポリエチレンテレフタレート（ユニチカ社製、MA-2101）70重量部、比表面積が4000cm²/gのフライアッシュ（関電化工社製）30重量部、及び強化材として板状マイカ（レブコ社製、平均粒径40μm）30重量部を用いた以外は、実施例1と同様にして各種の試験片を作製し、物性試験を行った。

【0034】実施例10

ポリエステル樹脂として相対粘度1.7のポリブチレンテレフタレート（三菱エンジニアリングプラスチック社製、ノバドゥール5010R5）70重量部と、比表面積が4000cm²/gのフライアッシュ（関電化工社製）30重量部、及び強化材として板状マイカ（レブコ社製、平均粒径40μm）30重量部を用いた以外は、実施例4と同様にして各種の試験片を作製し、物性試験を行った。

【0035】比較例1

ポリエステル樹脂として相対粘度1.4のポリエチレンテレフタレート（ユニチカ社製、MA-2101）70重量部と、

比表面積が $100\text{cm}^2/\text{g}$ のフライアッシュ（関電化工社製）30重量部とを用いた以外は、実施例1と同様にして各種の試験片を作製し、物性試験を行った。

【0036】比較例2

ポリエスチル樹脂として相対粘度1.4のポリエチレンテレフタレート（ユニチカ社製、MA-2101）70重量部と、比表面積が $9000\text{cm}^2/\text{g}$ のフライアッシュ（関電化工社製）30重量部とを用いた以外は、実施例1と同様にして各種の試験片を作製し、物性試験を行った。

【0037】比較例3

* ポリエスチル樹脂として相対粘度1.4のポリエチレンテレフタレート（ユニチカ社製、MA-2101）20重量部と、比表面積が $4000\text{cm}^2/\text{g}$ のフライアッシュ（関電化工社製）80重量部とを用いた以外は、実施例1と同様にして各種の試験片を作製しようとしたところ、試験片を得ることができなかった。

【0038】実施例1～10及び比較例1～2における物性試験の結果を表1に示す。

【0039】

*10 【表1】

		実験例										比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2
試験片の物理性値	曲げ強度(MPa)	114	100	82	112	97	81	103	109	103	130	75	73
	曲げ弾性率(GPa)	4.1	4.8	6.5	3.3	4.3	5.7	10.7	9.0	9.1	8.8	4.2	4.4
	圧縮強度(MPa)	90	101	112	95	104	118	123	131	119	128	79	78

【0040】実施例1～6においては、いずれの場合も、試験片の曲げ強度と圧縮強度が優れたものであった。実施例7～8においては、ガラス繊維が本発明の範囲内で配合されていたため、試験片の曲げ強度と圧縮強度がさらに向上し、曲げ弾性率も優れたものであった。実施例9～10においては、マイカが本発明の範囲内で配合されていたため、試験片の曲げ強度と圧縮強度がさらに向上し、曲げ弾性率も優れたものであった。比較例1においては、フライアッシュの比表面積が本発明の下限より小さくしたため、試験片の曲げ強度と圧縮強度が低いものであった。比較例2においては、フライアッシュの比表面積が本発明の上限より大きくしたため、試験片の曲げ強度と圧縮強度が低いものであった。比較例3においては、フライアッシュの配合割合が本発明の上限※

20※より大きくしたため、試験片の作製が不能であった。

【0041】実施例11～20

実施例1～10で得られたペレットを用い、射出成形により平均肉厚5mm、幅50cm、長さ1mのグレーティングの成形品を成形した。この成形品の中央部に1トンの負荷をかけたところ、いずれの場合にも破損がみられなかった。

【0042】

【発明の効果】本発明によれば、曲げ強度と圧縮強度に優れた成形試験片を得ることができる。さらに強化材を特定量配合することにより、曲げ弾性率がより良好な成形試験片とすることができる。また、これらの特性を利用して、グレーティング等の建材部品を得ることができます。

フロントページの続き

(S1)Int.CI.

識別記号

F I

テーマコード(参考)

E 0 4 C 2/42

E 0 4 C 2/42

C

F ターム(参考) 2E162 FA00 FA14 FA20 FB07 FD04
FD07
4F071 AA43 AB18 AB26 AB28 AD01
AD06 AE17 AH03 BA01 BB05
BC07
4J002 CF001 CF031 CF061 CF071
CF181 CL062 DA017 DA117
DE147 DE187 DJ006 DJ007
DK007 DL007 FA042 FA047
FA067 FD012 FD016 FD017
GL00 GM00